多体系の一般的な状態を記述する一方法について

古川, 浩

多体系の一般的な状態を記述する一方法について

九大理　古川　浩

（1月31日受理）

§1　はじめに

最近非平衡系の統計力学が議論の対称となりつつある。ここ十数年の間に発展した不可逆過程の理論[1,2,3]は平衡状態に十分近い場合を対象にしていた。 それ故境界条件はあまり問題にされていなかった。

最初熱平衡にあった系が外場によって最初の状態から別の状態へ移されたと仮定しよう。次にその外場を切ったとする。その時系は十分時間がたった後に再び熱平衡状態へ達するであろう。たとえばスピン系を想定しよう。転移点以上では外部磁場が無ければ平均の磁化Mはゼロである。 十分強い外場をかけた後それを切ったとしよう。平均の磁化Mは時間と共に変化して十分長い時間の後に一様な状態へおちつくだろう。途中の状態ではMはどのような方程式に従うだろうか。一般に初めの状態から最終状態へ達する path の確率分布をMの関数として決定出来るであろうか。このような問題はまだ解決されていないように思える。というのはこのような問題を記述する便利な考察がなされていないように思えるからである。上の様な問題は次の3つの特徴を持つ。第一に平均量Mは非線形の運動方程式に従うだろう。第二にその方程式は時間的に非局所的になっているだろう。第三に着目する状態は一般に平衡状態に近くはないだろう。

それ故問題は非常に複雑であるかのように見える。しかしこの複雑さは主に問題自体が明確に理解されていないためでもある。それ故この小稿で我々は熱平衡状態から遠ざかった状態に対する一般的な考察及びそのような状態を記述出来る方法論を展開してみたい。方法はいささか形式的であるが一般的である。それ故現在考えうる時間に依存した現象にも適用することが可能であるだろう。[4]

我々はある物理量の期待値に対する閉じた一般的な運動方程式を密度行列から演繹する方法を議論し，平衡状態及び定常状態における一般的な物理量の（量子論的期待値に対する）統計力学的な確率振巾を演繹する。

さて熱力学的な状態を我々は定義しておかなければ実際問題として話は進まない。熱力学的状態の定義はそれ故必要なことである。最初に熱平衡状態が存在することを仮定する。すなわちもし外部から何ら作用が及ぼされなければ系はその性質及び状態をけっして変化させないと仮定する。自発的な変化が起る状態はしたがって熱平衡状態から除かれる。次にこの熱平衡状態から別の状態を特徴ずけなければならない。そのためには我々は外部から作用を及ぼさなければならない。それ故別な状態は最初の熱平衡状態と外部からかけたあらゆる外場によって一義的に特徴ずけられるとする。もし新しい状態がすくない状態変数で指定されれば新しい状態へ達する pathは一般にふえるであろうし逆に新しい状態が多くの状態変数で指定されていればそこへ達する path は少なくなるであろう。

すべての状態を外場によって特徴づけることはしかし又状態を特徴づける物理量の「期待値」によって現在から未来へ向う，又は過去から現在へ到達した path を物理量の期待値によって特徴づけることを可能にする。すなわちKコの量がKコの独立変数の関数であれば，もしその関数が一価であれば逆にKコの量を独立変数として初めの独立変数を表わすことが出来る。そのために我々は外場と物理量の期待値の関係を知らねばならない。これを一般的に熱力学的関係式と呼ぼう。熱力学的関係式は密度行列を使って与えられ一価であると仮定される。熱力学的関係式は物理量の期待値を外場の関数として与えるものであるが逆に外場を物理量の期待値として与えることが出来るし又他の物理量の期待値を表わすことも出来る。

時間変化をする系では一般的に物理量の期待値の確率論的記述が不可能のように思える。それは熱力学的関係式がメモリー効果をもつためである。しかし平衡及び定常状態を記述するための便利さのため我々は平衡状態及び定常状態で正しい熱力学的関係式を与えるように変数変換をほどこした熱力学的関係式を定義する。それによっていささかあらっぽい議論ではあるが一般的に確率論的な記述が常に可能になる。しかしこれは単なる数学的な便利さからくるもので系の状態が時間的に変化しない場合にのみ実際的な意味を持つ。確率論的な記述をするために2種類の位相空間が導入される。一方は外場を一方は物理量を記述するためである。二つの位相空間の間の関係が議論される。そして導入された統計的な確率振巾による期待値及び most probable path と熱力学的関係式が同等であることが確かめられる。確率振巾を導入する前に定義された熱力学的関係式を変分原理によって再定式化する。そのために新しく定義された熱力学的関係式は時間反転に関して対称的に

なっている。数学的には熱平衡状態と時間に依存している状態は対称化された熱力学的関係式を使う限りでは同等であり，相互に変換可能である。

§2において熱力学的関係式を与え，独立変数の変換を議論する。平衡状態における物理量の相関関数によって任意の状態が記述されることがわかる。§3で熱力学的関係式を変分原理により定式化する。そのために変数変換をほどこし熱力学的関係式を時間反転に関して対称的にする。§4で確率振巾を議論する。ただし確率振巾は量子論的期待値に対するもので，それ故統計力学的である。§5で平衡状態及び定常状態を議論する。§3及び§4の議論は形式的なものである。しかし，いかにして平衡系の統計力学とスムーズに議論がつながるかがわかる。したがって方法は一様な系に対する平衡系の熱統計力学の自然な拡張と考えられる。

§2　熱力学的関係式

すでに述べた様にはじめたとえば温度と圧力だけで決まるような熱平衡状態を他の状態へ移すためには外から作用を及ぼさねばならない。それ故新しい状態(A)は古い状態(A_0)とそこへ致達したpath（外場Σ）によって一義的に決定される。我々は外場Σは一体的であると仮定する。すなわち時間・空間軸上の点(t,r)に次を定義する。

$$\Sigma = \Sigma(t,r) \qquad (2\cdot1)$$

もっと一般的にはΣは粒子の速度に又量子論的体系では任意の量子状態に依存していても良い。以下の議論は一般性を失なわない。しかしながら外場によって得られる以上の情報を我々は得ることが出来ない。又すべての状態がΣによって解析的に展開出来るとは限らない。たとえばΣとして一様な温度をとったとする。すると転移点の上下で物理量は解析的では無いであろう。この時，我々は他の外場をもちいなければならない。または転移点の上下では異なった初期状態を使わねばならない。もし我々が熱浴を用いたとする。すると外場が加えられた為に内部の系と外部の系の間にはエネルギーの流れを生ずるだろう。その結果内部の系と外部の系は熱の流れを通じて強く相互作用することになる。しかしこのような相互作用も微視的な相互作用あるいは外力による作用として表わすことが出来るだろう。それ故我々はΣによってすべての外場を表わすものとする。したがって体系は最初閉じていると見なされる。しかし熱平衡状態にある場合の弱い相互作用は外場と見なす

必要はないだろう。なぜならあとから見るように熱力学関係式はアンサンブルの選び方に依存しないから。それ故必要な初期状態の情報はアンサンブルに依存しない。

$\hat{\sigma}(r)$をΣに共役な変数とする。すると外場によりつけ加わる余分なハミルトニアンは

$$H_1 = \int \hat{\sigma}(r)\,\Sigma(r,t)\,dr \tag{2・2}$$

となる。$\hat{\sigma}$はエルミートであると仮定する。もし$\hat{\sigma}$がエルミートでなければ(2・2) に共な項を加える。すでに知られているように物理量$\hat{\alpha}$の期待値αは次のようにΣの関数としてあらわせる(Appendix A)。

$$\alpha(A;t) = \alpha(A_0\,;\Sigma(t')\ ,\ t \geqq t') \tag{2・3}$$

簡単の為$\hat{\alpha}$は$\hat{\sigma}$又は $\frac{d}{dt}\hat{\sigma}$だと考えておく。

次に(2・3)をΣで汎関数Taylor展開しよう。

$$\begin{aligned}\alpha(t,r) &= \alpha_0 + \int G(t,r;t_1,r_1)\,\Sigma(t_1,r_1)\,dt_1\,dr_1 \\ &+\cdots+\frac{1}{n!}\int G_0(t,r;t_1,r_1,\cdots,t_n,r_n)\,\Sigma(t_1,r_1)\cdots\Sigma(t_n,r_n)\,dt_1\cdots dt_n dr_1\cdots dr_n \\ &+\cdots\end{aligned} \tag{2・4}$$

ここにG_0は最初の熱平衡状態において定義される量である。すでに述べた様に熱力学的関係式はアンサンブルの選び方によらない。したがってG_0は初期アンサンブルに依らず一義的に決定出来るだろう。簡単のため(t,r)を単にxと表わす。たとえば,

$$\Sigma(t,r) = \Sigma(x)\ ,\qquad G_0(t,r\,;\,t_1,t_1) = G_0(x;x_1) \tag{2・5}$$

$x > x'$ は $t > t'$ を意味するものとする。すると(2・4)は

$$\alpha(x) = \sum_{n=0} \frac{1}{n!}\int G_0(x;x_1,\cdots,x_n)\,\Sigma_1(x_1)\cdots\Sigma(x_n)\,dx_1\cdots dx_n\ , \tag{2・6}$$

$$G_0(x;x_1,\cdots,x_n) = 0\ ,\ \text{for}\ \ x < x_\ell\ (\ell=1,\cdots,n)\ , \tag{2・7}$$

及び

$$G_0(x;x_1,\cdots,x_n) = G_0(x;x_{i_1},\cdots,x_{i_n})\ . \tag{2・8}$$

ここに$(i_1, \cdots, i_n)$は$(1, \cdots, n)$のすべての入れかえを表わす。αのΣに関する汎関数微分を次によって定義する。

$$G(x; x_1, \cdots, x_\ell) \equiv \frac{\delta}{\delta\Sigma(x_\ell)} \{ \frac{\delta}{\delta\Sigma(x_{\ell-1})} \cdots \{ \frac{\delta\alpha(x)}{\delta\Sigma(x_1)} \} \cdots \}$$

$$= G_0(x; x_1, \cdots, x_\ell) + \int G_0(x; x_1, \cdots, x_\ell, x_{\ell+1}) \Sigma(x_{\ell+1}) dx_{\ell+1}$$

$$+ \cdots \tag{2·9}$$

(2·9)及び(2·8)より直ちに

$$G(x; x_1, \cdots, x_\ell) = G(x; x_{i_1}, \cdots, x_{i_\ell}) . \tag{2·10}$$

又次がわかる

$$G(x; x_1, \cdots, x_n)|_{\Sigma=0} = G_0(x; x_1, \cdots, x_n) , \tag{2·11}$$

$$\frac{\delta G(x; x_1, \cdots, x_n)}{\delta\Sigma(x_{n+1})} = G(x; x_1, \cdots, x_{n+1}) . \tag{2·12}$$

(2·12)から汎関数積分を定義出来る。

$$\int G(x; x_1, \cdots, x_{n+1}) d\Sigma(x_{n+1}) dx_{n+1}$$

$$= \int \frac{\delta G(x; x_1, \cdots, x_n)}{\delta\Sigma(x_{n+1})} d\Sigma(x_{n+1}) dx_{n+1}$$

$$= G(x; x_1, \cdots, x_n) . \tag{2·13}$$

(2·6)は一価であると仮定する。この仮定は以下の議論によれば熱力学第三法則に等価であると思える。それ故

$$G(x; x') = \frac{\delta\alpha(x)}{\delta\Sigma(x')} \tag{2·14}$$

の逆行列が存在する。すなわち

$$K(x;x') \equiv \frac{\delta\Sigma(x)}{\delta\alpha(x')} \tag{2・15}$$

とすれば

$$\int G(x;y)K(y;x')\,dy = \int K(x;y)G(y;x')\,dy = \delta(x,x') \tag{2・16}$$

ここに (2・16) の $\delta(x,x')$ はディラックのデルタ関数であるが一般には単位行列となる。次を定義する。

$$K(x;x_1,\cdots,x_n) \equiv \frac{\delta}{\delta\alpha(x_n)}\left\{\frac{\delta}{\delta\alpha(x_{n-1})}\cdots\left\{\frac{\delta\Sigma(x)}{\delta\alpha(x_1)}\right\}\cdots\right\} \tag{2・17}$$

(2・16) の変分を取れば

$$\int \delta G(x;y)K(y;x')dy + \int G(x;y)\,\delta K(y;x')dy = 0. \tag{2・18}$$

(2・18), (2・16) より

$$\delta K(x;x_1) = -\int K(x;y)\,\delta G(y;y_1)K(y_1;x_1)\,dy\,dy_1 . \tag{2・19}$$

したがって

$$K(x;x_1,x_2) = \frac{\delta K(x;x_1)}{\delta\alpha(x_2)}$$

$$= -\int K(x;y)\frac{\delta G(y;y_1)}{\delta\alpha(x_2)}K(y_1;x_1)\,dy\,dy_1$$

$$= -\int K(x;y)\frac{\delta\Sigma(y_2)}{\delta\alpha(x_2)}\frac{\delta G(y;y_1)}{\delta\Sigma(y_2)}K(y_1;x_1)\,dy\,dy_1\,dy_2$$

$$= -\int K(x;y)G(y;y_1,y_2)K(y_1;x_1)K(y_2;x_2)\,dy\,dy_1\,dy_2 \tag{2・20}$$

(2・20), (2・10) より

$$K(x;x_1,x_2) = \frac{\delta K(x;x_1)}{\delta\alpha(x_2)} = \frac{\delta K(x;x_2)}{\delta\alpha(x_1)} = K(x;x_2,x_1) \tag{2・21}$$

したがって（2・12）は完全微分である。$K(x;x_1,x_2)$ の変分をとり（2・17）により $K(x;x_1,x_2,x_3)$ を又同じ様にして高次のKを作ることが出来る。それらはすべて $K(x;x')$ とGで作られ次の性質をもつ。

$$K(x;x_1,\cdots,x_n)=K(x;x_{i_1},\cdots,x_{i_n}) \tag{2・22}$$

それ故Kは完全微分で定義される。GとKはお互いまったく対称的な関係を示しそれらの Σ と α に関する変分は次によって簡単に与えられる。

$$\delta\alpha(x)=\int G(x;y)\,\delta\Sigma(y)\,dy,\quad \delta\Sigma(x)=\int K(x;y)\,\delta\alpha(y), \tag{2・23}$$

$$\frac{\delta}{\delta\alpha(x)}=\int K(y;x)\frac{\delta}{\delta\Sigma(y)}\,dy,\quad \frac{\delta}{\delta\Sigma(x)}=\int G(y;x)\frac{\delta}{\delta\alpha(y)}\,dy \tag{2・24}$$

及び

$$\frac{\delta\alpha(x)}{\delta\alpha(x')}=\frac{\delta\Sigma(x)}{\delta\Sigma(x')}=\delta(x,x') \tag{2・25}$$

GとKとのすべての関係は（2・23）－（2・25）から導ける。このようにして逆に Σ を α で展開出来る。

$$\Sigma(x)=\sum_{n=0}\frac{1}{n!}\int\frac{\delta^n\Sigma(x)}{\delta\alpha(x_1)\cdots\delta\alpha(x_n)}\Big|_0\,\alpha(x_1)\cdots\alpha(x_n)\,dx_1\cdots dx_n \tag{2・26}$$

$$=\sum_{n=0}\frac{1}{n!}\int K_0(x;x_1,\cdots,x_n)\,\alpha(x_1)\cdots\alpha(x_n)\,dx_1\cdots dx_n\ , \tag{2・27}$$

ここに K_0 はGを G_0 とした時のKである。

別の物理量を導入することにより Σ を消去した方程式を作ることが出来る。Appendix Aにあるように $\hat{\alpha}_1\equiv\frac{d}{dt}\hat{\sigma}$, $\hat{\alpha}\equiv\hat{\sigma}$ と選んで同様な議論が出来て次を得る。

$$\delta\alpha_1(x)=\int G_1(x;y)\,\delta\Sigma(y)\,dy,\quad \delta\Sigma(y)=\int K_1(x;y)\,\delta\alpha_1(y)\,dy \tag{2・28}$$

$$\frac{\delta}{\delta\alpha(x)}=\int K_1(y;x)\frac{\delta}{\delta\Sigma(y)}\,dy,\quad \frac{\delta}{\delta\Sigma(x)}=\int G_1(y;x)\frac{\delta}{\delta\alpha_1(y)}\,dy \tag{2・29}$$

したがって

$$\alpha_1(x)=\int\frac{\delta\alpha_1(x)}{\delta\alpha(x_1)}\Big|_0\,\alpha(x_1)\,dx_1+\frac{1}{2}\int\frac{\delta^2\alpha_1(x)}{\delta\alpha(x_1)\delta\alpha(x_2)}\Big|_0\,\alpha(x_1)\alpha(x_2)\,dx_1\,dx_2+\cdots$$

$$=\int\frac{\delta\alpha_1(x)}{\delta\Sigma(y_1)}\Big|_0\frac{\delta\Sigma(y_1)}{\delta\alpha(x_1)}\Big|_0\,\alpha(x_1)\,dx_1\,dy_1$$

$$+\frac{1}{2}\int\{\int\frac{\delta\alpha_1(x)}{\delta\Sigma(y_2)\delta\Sigma(y_1)}\Big|_0\frac{\delta\Sigma(y_1)}{\delta\alpha(x_1)}\Big|_0\frac{\delta\Sigma(y_2)}{\delta\alpha(x_2)}\Big|_0\,dy_1\,dy_2$$

$$+\frac{1}{2}\int\frac{\delta\alpha_1(x)}{\delta\Sigma(y_1)}\Big|_0\frac{\delta\Sigma(y_1)}{\delta\alpha(x_2)\delta\alpha(x_1)}\Big|_0\,dy_1\}\,\alpha(x_1)\alpha(x_2)\,dx_1\,dx_2$$

$$+\cdots \qquad (2\cdot30)$$

(2・30)における汎関数微係数は定義により G_0， G_{10}，K_0，K_{10} であるから

$$\alpha_1(x)=\int G_{10}(x;y_1)K_0(y_1;x_1)\alpha(x_1)\,dy_1\,dx_1$$

$$+\frac{1}{2}\int G_{10}(x;y_1,y_2)K_0(y;x_1)K_0(y_2;x_2)\alpha(x_1)\alpha(x_2)\,dx_1\,dx_2\,dy_1\,dy_2$$

$$+\frac{1}{2}\int G_{10}(x;y_1)K_0(y_1;x_2,x_1)\alpha(x_1)\alpha(x_2)\,dx_1\,dx_2\,dy_1$$

$$+O(\alpha^3) \qquad (2\cdot31)$$

これは α に対する２次までの正しい運動方程式である。(2・31)の最初の項は一般化されたランジバン方程式と等価である。なぜならMori[2)]により

$$\hat{\alpha}_1(x)=\int_{x>x_1}\theta(x;x_1)\alpha(x_1)\,dx_1+F(x) \qquad (2\cdot32)$$

とあらわした時，$\hat{\alpha}(x_0)$ と $F(x)$ との内積は

$$<\hat{\alpha}(x_0)\,F(x)>=0 \qquad (2\cdot33)$$

(2・32)式と $\hat{\alpha}(t_0)$ の内積を作れば(2・33)により(2・32)の最後の項からの寄与 はなくなる。したがってここでの記号を用いて

$$G_{10}(x;x_0)=\int_{x>x_1}\theta(x;x_1)G_0(x_1;x_0)\,dx_1 \qquad (2\cdot34)$$

したがって

$$\theta(x;x_1) = \int G_{10}(x:y_1)K_0(y_1;x_1)dy_1 \qquad (2\cdot35)$$

を得る。この結果は一般化されたランジバン方程式が外場のない場合でありしたがって熱平衡状態に非常に近い現象を記述するからと考えられる。

一般に常に単一の外場によって系を記述することが便利とは限らない。複数コの外場によって系の状態を特徴ずけた方が良い場合がある。たとえば化学反応において2種類以上の成分で体系を記述する方が便利であることがある。又最初に述べた様にもし熱浴がある場合は一つの外場をかけることにより熱の流れを伴うことがある。このような場合も同様に最初の状態における物理量の相関関数のみで一応形式的にすべての状態を記述出来る。その時の変数変換の便利な公式を Appendix Bに示す。最後に次を記す。(2・9), (2・17)により任意の状態からの展開が可能である。したがってその限りでは任意の状態を初期状態に選ぶことが出来る。

§3 変分原理

この章では前章の熱力学的関係式を変分原理を使って導く。次章に見るように変分関数は統計的な確率振巾と密接に結びついている。しかしごく一般的な状態において熱力学的関係式を変分で直接導くことは不可能に思える。もし熱力学的関係式(2・6)の第一積分として変分関数 $I(\alpha,\Sigma)$ が求まったとする。すると $I(\alpha,\Sigma)$ は α の線形汎関数であるだろう。それ故 $I(\alpha,\Sigma)$ の Σ での2回の微分は α を含まないであろう。さらにもし

$$\frac{\delta^2 I(\alpha,\Sigma)}{\delta\Sigma(x)\,\delta\Sigma(x')} \qquad (3\cdot1)$$

が普通の意味で完全微分だとすると, (3・1) は微分の順序によってはならない。しかしもし

$$\frac{\delta I(\alpha,\Sigma)}{\delta\Sigma(x)} = 0$$

が (2・6) を導くものであれば

(2・6)(2・9) より

$$\frac{\delta}{\delta\Sigma(x_1)}\left(\frac{\delta I}{\delta\Sigma(x)}\right) = G(x;x_1) \qquad (3\cdot3)$$

しかし一般的には

$$\frac{\delta}{\delta\Sigma(x)}\left(\frac{\delta I}{\delta\Sigma(x_1)}\right)=G(x;x_1)\neq G(x_1;x)=\frac{\delta}{\delta\Sigma(x_1)}\left(\frac{\delta I}{\delta\Sigma(x)}\right). \tag{3・4}$$

したがって $I(\alpha,\Sigma)$ は一般には完全微分とはなり得ない。

ところで平衡系で重要となることもあって一般的に相加量となる変分関数を求めておくことは必要と考えられる。次を定義する。

$$\tilde{\alpha}(x)=\sum_n\frac{1}{n+1}\int G_0(x,x_1,\cdots,x_n)\Sigma(x_1)\cdots\Sigma(x_n)\,dx_1\cdots dx_n \tag{3・5}$$

ここに G_0 は座標 $x,x_1,\cdots,x_n$ の入れ換に関して対称的になっているものとする。

$$G_0(x,x_1,\cdots,x_n)=G_0(x_i,x_{i_1},\cdots,x_{i_n})\quad, \tag{3・6}$$

及び

$$G_0(x,x_1,\cdots,x_n)=G_0(x;x_1,\cdots,x_n)$$
$$\text{if}\quad x>x_\ell\quad(\ell=1,\cdots,n). \tag{3・7}$$

$\tilde{\alpha}$, Σ を独立変数に持つ変分関数を作るのは簡単である。

$$I(\alpha,\Sigma)=\int\tilde{\alpha}(x_1)\Sigma(x_1)\,dx_1$$
$$-\sum_{n=2}\frac{1}{n}\frac{1}{n!}\int G_0(x_1,x_2,\cdots,x_n)\Sigma(x_1)\cdots\Sigma(x_n)\,dx_1\cdots dx_n \tag{3・8}$$

(3・5) は (3・8) を Σ に関しとる変分を 0 とおいて得られる。すなわち

$$\frac{\delta I}{\delta\Sigma(x)}=\tilde{\alpha}(x)-\sum_{n=1}\frac{1}{(n+1)!}\int G_0(x,x_1,\cdots,x_n)\Sigma(x_1)\cdots\Sigma(x_n)\,dx_1\cdots dx_n=0 \tag{3・9}$$

及び

$$\frac{\delta^2 I}{\delta\Sigma(x)\,\delta\Sigma(x')}=\frac{\delta^2 I}{\delta\Sigma(x')\,\delta\Sigma(x)} \tag{3・10}$$

(2・6) と (3・5) の関係は系が十分局所的に平衡と見なせる場合は等しくなる。すなわちその時 (2・6)(3・5) の Σ は積分から出すことが出来る。又 (2・6)(3・5) を t のまわり

の短い時間間隔 τ で平均すれば G_0 が時間の並進対称性を持つだろうことを予想して

$$\frac{1}{\tau}\int_{t-\frac{\tau}{2}<t'<t+\frac{\tau}{2}} G_0(x', x_1, \cdots, x_n)\,dt_1\cdots dt_n\,dt'$$

$$=\frac{n+1}{\tau}\int_{t-\frac{\tau}{2}<t'<t+\frac{\tau}{2}} G_0(x'; x_1, \cdots, x_n)\,dt_1\cdots dt_n\,dt'$$

$$=(n+1)\,\chi(r_1, r_1, \cdots, r_n)\,. \tag{3•11}$$

このような平均操作によっても α, $\widetilde{\alpha}$ は τ がこれらの変化する時間に比べて十分小さい時は変らないであろうから (2•6)(3•5) の右側はそれぞれ等しく

$$\sum_n \frac{1}{n!}\int \chi(r, r_1, \cdots, r_n)\,\Sigma(t, r_1)\cdots\Sigma(t, r_n)\,dr_1\cdots dr_n\ , \tag{3•12}$$

となる。したがって (2•6) 及び (3•5) は等しい。局所平衡が成り立たない場合は等しくない。しかし §2 のような変数の間の変換は α と $\widetilde{\alpha}$ の間でも同様に成り立つ。 その意味で α, $\widetilde{\alpha}$ は Σ を独立変数とする関数空間内の単なるベクトルである。

以下 §4 も含めて $\widetilde{\alpha}$ に対する形式的な議論を行う。これはしかし平衡状態では実際的な意味をもつ議論であり上の理由から α と $\widetilde{\alpha}$ は一応等価と見なせるため以下 $\widetilde{\alpha}$ に話を限っても良いであろう。そのため $\widetilde{\alpha}$ を α と書き換えても混乱は起らないだろう。

α に関する変分によって熱力学的関係式を導くような変分関数は次で与えられる。

$$J(\Sigma, \alpha)=\int \Sigma(x_1)\,\alpha(x_1)\,dx_1$$

$$-\sum_n \frac{1}{n}\frac{1}{n!}\int K_0(x_1, x_2, \cdots, x_n)\,\alpha(x_1)\cdots\alpha(x_n)\,dx_1\cdots dx_n\ . \tag{3•13}$$

$$\frac{\delta J(\Sigma, \alpha)}{\delta\alpha(x)}=0 \tag{3•14}$$

は次を与える。

$$\Sigma(x)=\sum_{n=1}\frac{1}{(n+1)!}\int K_0(x, x_1, \cdots, x_n)\,\alpha(x_1)\cdots\alpha(x_n)\,dx_1\cdots dx_n\ . \tag{3•15}$$

又

$$\frac{\delta^2 J}{\delta\alpha(x)\,\delta\alpha(x')} = \frac{\delta^2 J}{\delta\alpha(x')\,\delta\alpha(x)} \tag{3・16}$$

$K_0(x, x_1, \cdots, x_n)$ は G_0 の場合と同じ様に対称化されているものである。

次に変分関数 I の性質を議論する。

I を Σ に関して極値を与える Σ^* の回りで展開する。

$$\varDelta I = I - I_0 \tag{3・17}$$

ここに

$$I_0 = I(\alpha, \Sigma^*)\,. \tag{3・18}$$

及び

$$\frac{\delta I}{\delta \Sigma}\Big|_{\Sigma=\Sigma^*} = 0 \tag{3・19}$$

(3・17) は

$$\varDelta I = \int \frac{\delta I}{\delta\Sigma(x)}\Big|_{\Sigma^*}(\Sigma(x) - \Sigma^*(x))\,dx + \frac{1}{2}\int \frac{\delta^2 I}{\delta\Sigma(x)\,\delta\Sigma(x')}\Big|_{\Sigma^*}(\Sigma(x) - \Sigma^*(x))(\Sigma(x') - \Sigma^*(x'))\,dx\,dx' + \cdots \tag{3・20}$$

(3・19) により (3・20) の第一項は0である。したがって

$$\begin{aligned}\varDelta I &= \frac{1}{2}\int \frac{\delta^2 I}{\delta\Sigma(x)\,\delta\Sigma(x')}\Big|_{\Sigma^*}(\Sigma(x) - \Sigma^*(x))(\Sigma(x') - \Sigma^*(x'))\,dx\,dx' + \cdots \\ &= \frac{1}{2}\int G(x, x')\Big|_{\Sigma^*}(\Sigma(x) - \Sigma^*(x))(\Sigma(x') - \Sigma^*(x'))\,dx\,dx' + \cdots\end{aligned} \tag{3・21}$$

熱力学的関係式が一価であればこれは常に定まった符号を有する。

次に I_0 は α の関数であるがこの変化を調べる。

$$dI = \int \left\{ d\alpha(x) \frac{\delta I}{\delta \alpha(x)}\Big|_{\Sigma} + d\Sigma(x) \frac{\delta I}{\delta \Sigma(x)}\Big|_{\alpha} \right\} dx \tag{3・22}$$

であるが(3・22)及び(3・19)より

$$dI_0 = \int \{ d\alpha^*(x)\ \Sigma^*(x) \}\ dx. \tag{3・23}$$

ここに α^*はαのΣ^*の関数であることをあらわす。同様にJについてもその極値の変化は

$$dJ_0 = \int \{ d\Sigma^*(x)\ \alpha^*(x) \}\ dx \tag{3・24}$$

したがって(3・23)と(3・24)から

$$d(I_0 + J_0) = d\int \alpha^*(x)\ \Sigma^*(x)\ dx \tag{3・25}$$

したがって

$$I_0 + J_0 = \int \alpha^*(x)\ \Sigma^*(x)\ dx \tag{3・26}$$

又は

$$I_0 = \int \alpha^*(x)\ \Sigma^*(x)\ dx - J_0 \tag{3・27}$$

(3・26), (3・27)はよく知られたルジャンドル変換である。(3・23)(3・24)より

$$\frac{\delta I_0(\alpha^*)}{\delta \alpha^*(x)} = \Sigma^*(x)\ , \quad \frac{\delta J_0(\Sigma^*)}{\delta \Sigma^*(x)} = \alpha^*(x) \tag{3・28}$$

従って(3・28)よりI_0 , J_0は平衡系の熱力学の自由エネルギーに対応することがわかる。(3・28)は又正しい熱力学的関係式を与える。

§4　統計力学的確率振巾

系の状態が時間的な運動をしている時は一般にその運動量の期待値だけの関数である確率振巾によって記述することは一般的に困難である。それは現在の事象が過去の事象には直接依存するが未来の事象には依存しないというアンバランスが原因になっているように思える。それ故運動が十分局所的である場合はこのような事情は起らない。局所平衡及び

熱平衡状態をあつかうために我々は前章で得た時間座標上で対称化された熱力学的関係式に対する確率論的議論を行う。したがってこの章の議論は形式的である。実際的な意味を持つのは平衡状態においてでありそれは次章で議論される。その前にαに対して次の再定義をしておく。αは量子力学的期待値であり統計力学的期待値は$\overline{\alpha}$で表わす。前章までは二つの期待値は分離されていなかった。

時間空間座標上の点xで定義されるα及びΣを量を体系の位相として選び，これらを記述する二つの空間を位相空間として選ぶとすると$\Sigma(x) \sim \Sigma(x) + d\Sigma(x)$の間の小さな位相体積$\prod_x d\Sigma(x)$に含まれる熱力学的な状態の数が定義出来るものとする。すなわち

$$d\Gamma_\Sigma = L \prod_x d\Sigma(x) \tag{4・1}$$

ここにLは体系をΣによって記述することの不確かさからくる係数でΣの関数であるだろう。これを

$$L = L(\Sigma) \tag{4・2}$$

と書く。同様にαの位相空間においても

$$d\Gamma_\alpha = M \prod_x d\alpha(x) \tag{4・3}$$

とする。ここにMはL同様体系をαによって記述することの不確かさから来る係数でαの関数であるだろう。

$$M = M(\alpha) \tag{4・4}$$

すべての可能な熱力学的状態の記述の数が

$\int \prod_x d\alpha(x)$　あるいは　$\int \prod_x d\Sigma(x)$

に比例することはあきらかである。熱力学的関係式はα，Σのうちどちらかが独立変数となるから，それぞれの位相空間上の点はお互いの空間に1対1の写影が可能であることが要求される。すなわち

$$\rho(\Sigma, \alpha) \equiv \frac{d\Gamma_\Sigma}{d\Gamma_\alpha} \tag{4・5}$$

を定義した時

$$d\Gamma_{\Sigma} = \rho(\Sigma, \alpha)\, d\Gamma_{\alpha} \tag{4・6}$$

及び

$$d\Gamma_{\alpha} = \rho^{-1}(\Sigma, \alpha)\, d\Gamma_{\Sigma} \quad . \tag{4・7}$$

が存在する必要がある。

α 部分位相空間 $\Delta(\alpha)$ にあるすべての状態とつながった Σ 位相空間の小さな体積素片（体積 ε）にある状態の数は次で与えられる。

$$\int_{\Delta(\alpha)} \rho(\Sigma, \alpha)\, d\Gamma_{\alpha} \tag{4・8}$$

Σ が十分シャープに指定される時，したがって ε が十分小さい時（4・8）は次のように書くことが出来る。

$$\varepsilon L_{\Delta(\alpha)}(\Sigma) = \int_{\Delta(\alpha)} \rho(\Sigma, \alpha)\, d\Gamma_{\alpha} \tag{4・9}$$

次に我々は（4・9）に対して次を要求しなければならない。すなわちすべての α 位相空間からの寄与は $\varepsilon L(\Sigma)$ に等しい。

$$\varepsilon L(\Sigma) = \int \rho(\Sigma, \alpha)\, d\Gamma_{\alpha} \tag{4・10}$$

ε を Σ によらず一定にとるものとすればこれを 1 とおいても一般性を失わない。したがって

$$\varepsilon L(\Sigma) = \int \rho(\Sigma, \alpha)\, d\Gamma_{\alpha} = \int \rho(\Sigma, \alpha)\, M(\alpha) \prod_{x} d\alpha(x) \quad . \tag{4・11}$$

つねに Σ が実現するような条件のもとで α の任意の関数 $f(\alpha)$ の統計的な期待値はしたがって上の議論から次によって与えられる。それぞれの α 部分空間 $\Delta_i(\alpha)$ を十分小さく選んでその中で f_i を定義すれば

$$\overline{f}(\alpha)\Big|_{\Sigma} = \frac{\sum_{\Delta_i} f_i(\alpha)\, L_{\Delta_i(\alpha)}(\Sigma)}{\sum_{\Delta_i(\alpha)} L_{\Delta_i(\alpha)}(\Sigma)}$$

$$= \frac{\sum_{\Delta_i} \int_{\Delta_i} f(\alpha)\,\rho(\Sigma,\alpha)\,d\Gamma_\alpha}{\sum_{\Delta_i} \int_{\Delta_i} \rho(\Sigma,\alpha)\,d\Gamma_\alpha}$$

$$= \frac{\int f(\alpha)\,\rho(\Sigma,\alpha)\,d\Gamma_\alpha}{\int \rho(\Sigma,\alpha)\,d\Gamma_\alpha} = \frac{\int f(\alpha)\,\rho(\Sigma,\alpha)\,d\Gamma_\alpha}{L(\Sigma)} \tag{4・12}$$

同様に常にある定まったαを実現するような条件の下でのΣの任意の量に関する統計的期待値は

$$\overline{g}(\Sigma)\Big|_{\alpha} = \frac{\int g(\Sigma)\,\rho^{-1}(\Sigma,\alpha)\,d\Gamma_\alpha}{M(\alpha)} \ . \tag{4・13}$$

と与えられる。

次にρ，L及びMに対して具体的な表式を決めてやらねばならない。αとΣの対称性から次が成り立つであろう。

$$\rho(\alpha,\Sigma) = \rho(\Sigma,\alpha) \tag{4・14}$$

$\rho(\Sigma,\alpha)M(\alpha)$及び$\rho^{-1}(\Sigma,\alpha)L(\Sigma)$は$\alpha$と$\Sigma$の関数である。 もっとも簡単で，かつ対数が相加量となるものは次である。

$$\rho(\Sigma,\alpha)M(\alpha) = \exp\{\gamma J(\Sigma,\alpha)\} \quad , \tag{4・15}$$

$$\rho^{-1}(\Sigma,\alpha)M(\alpha) = \exp\{\gamma' I(\alpha,\Sigma)\} \ . \tag{4・16}$$

すると

$$\rho(\Sigma,\alpha) = \exp\{\gamma \int \Sigma(x)\alpha(x)\,dx\} \quad , \tag{4・17}$$

$$\rho^{-1}(\Sigma,\alpha) = \exp\{\gamma' \int \Sigma(x)\alpha(x)\,dx\} \ . \tag{4・18}$$

ここで$\gamma = -\gamma'$と選ばなければならない。 なぜなら定義により積分路を適当に選んで

$$\int \rho(\Sigma,\alpha)\,\rho^{-1}(\Sigma',\alpha)\,\prod_x d\alpha(x) = \prod_x \delta(\Sigma(x) - \Sigma'(x)) \ . \tag{4・19}$$

と，ならなければならないから。又これは α と Σ を交換しても成り立つ。

$$\ell n\ M(\alpha) = \gamma J\,(\Sigma,\alpha) - \gamma \int \Sigma(x)\,\alpha(x)\,dx \quad , \tag{4・20}$$

$$\ell n\ L\,(\Sigma) = -\gamma\, I\,(\alpha,\Sigma) + \gamma \int \Sigma(x)\,\alpha(x)\,dx \quad . \tag{4・21}$$

γ は確率分布関数が正の実数で規格化出来るようにきめられる。γ の絶対的な大きさは本質的ではないことはいろいろな平均量が $|\gamma|$ の選び方に依存しないことからわかる。$\frac{\delta J}{\delta\alpha} = 0$ 又は $\frac{\delta I}{\delta\Sigma} = 0$ は熱力学的関係式を与えるものであったが今の場合はmost probable path を与える。

次にこのmost probable pathと（4・12）又は（4・13）による期待値の関係を見よう。（4・12）から

$$\bar{\alpha}\,(x)\,\Big|_{\Sigma} = \frac{\int \alpha\rho(\Sigma,\alpha) M(\alpha) \prod_x d\alpha(x)}{L\,(\Sigma)} \quad , \tag{4・22}$$

一方（4・17），（4・22）及び（4・11）より

$$\bar{\alpha}\,(x)\,\Big|_{\Sigma} = \gamma^{-1} \frac{\delta\, \ell n\ L\,(\Sigma)}{\delta \Sigma(x)} \quad . \tag{4・23}$$

これに対応したmost probable pathは

$$\frac{\delta J\,(\Sigma,\alpha)}{\delta\,\alpha} = 0$$

あるいは

$$\Sigma\,(x) = -\gamma^{-1} \frac{\delta\, \ell n\ M(\alpha)}{\delta \alpha(x)} \tag{4・24}$$

一方（4・15）のmost probable pathは

$$\frac{\delta\, I(\alpha,\Sigma)}{\delta\, \Sigma} = 0$$

又は（4・21）を使えば

$$\alpha\,(x) = \gamma^{-1} \frac{\delta L(\Sigma)}{\delta\, \Sigma} \tag{4・25}$$

で与えられる。したがって（4・15）でとった期待値は（4・16）のmost probable path

に等しい。しかしこれは又(4・15)のmost probable path と等しい関数で記述されているから(4・15)のmost probable pathと期待値(4・22)は等しい関数で記述されることがわかる。

次に(4・20)と(4・21)が(4・11)とconsistentであることを示さねばならない。それは次の様にやればよい。その為に場合を二つに分ける。第一の場合はΣを一定にして体系を観測する場合。第二の場合はαを一定にして体系を観測する場合。第一の場合,(4・15)は正でαの関数として最大値を持たなければならない。したがって(4・15)のexponentを次の様に展開する。

$$\exp\{\gamma J(\Sigma,\alpha)\}$$
$$=\exp\{\gamma J(\Sigma,\alpha^{*})\}\exp\{\gamma\frac{1}{2}\int\frac{\delta^2 J}{\delta\alpha(x)\,\delta\alpha(x')}(\alpha(x)-\alpha^{*}(\alpha))(\alpha(x')-\alpha^{*}(x'))dxdx'$$
$$+\cdots\}, \tag{4・26}$$

ここに

$$\frac{\delta J(\Sigma,\alpha^{*})}{\delta\alpha^{*}}=0 \tag{4・27}$$

は(4・24)とconsistentである。

次にmost probable path以外のpath:$\alpha_i(x)$の実現する確率p_iを調べよう。(4・26)から

$$p_i\propto\exp\{\gamma J(\Sigma,\alpha_i)\}$$
$$=\exp\{\gamma J(\Sigma,\alpha^{*})\}\exp\{\frac{\varepsilon^2}{2}\gamma\int\frac{\delta^2 J}{\delta\alpha(x)\,\delta\alpha(x')}\Big|_{\alpha^{*}}\xi(x)\xi(x')\,dx\,dx'+\cdots\}$$
$$=\exp\{\gamma J(\Sigma,\alpha^{*})\}\exp\{-\frac{1}{2}\varepsilon^2 O(\Omega)\}, \tag{4・28}$$

ここに

$$\varepsilon\xi_i(x)=\alpha_i(x)-\alpha^{*}(x)\quad, \tag{4・29}$$

$$\Omega=VT\ .$$

したがって(4・11)の右辺はmost probable pathに十分近く,巾$1/\sqrt{O(\Omega)}$をもった

領域からの寄与が大であると考えられる。したがって積分に寄与する全位相空間の体積は次のように評価出来る。

$$O(\Omega)\times\frac{1}{\sqrt{O(\Omega)}}=\sqrt{O(\Omega)}. \tag{4·30}$$

(4·30)の左辺の$O(\Omega)$は most probable path がおおった位相空間内の面積からの寄与を表わす。したがって(4·11)の右辺は

$$L_1(\Sigma)\simeq e^{\gamma J(\Sigma,\alpha^*)}\sqrt{O(\Omega)}\quad . \tag{4·31}$$

$e^{\gamma J}$は$O(e^{\Omega})$であるから(4·31)は

$$L_1(\Sigma)=e^{\gamma J(\Sigma,\alpha^*)} \tag{4·32}$$

としてよい。

したがって(4·23)及び(4·32)から次を得る。

$$\overline{\alpha}(x)\Big|_{\Sigma}=\gamma^{-1}\frac{\delta\ \ell n\ L_1(\Sigma)}{\delta\Sigma}=\frac{\delta J(\Sigma,\alpha^*)}{\delta\Sigma(x)}=\alpha^*(x)\quad . \tag{4·33}$$

(4·33)において$\dfrac{\delta J}{\delta\alpha^*}$は(4·27)により消える。

したがって(4·33)と(4·25)から$L_1(\Sigma)$と$L(\Sigma)$はΩが無限大の極限では等価と見なされる。又この時(4·11)の逆変換におけるΣについての積分は虚軸上でとらえなければならない。実際(4·16)はこのときΣの関数として実軸上に極大を持たない。

第二の場合(4·16)は正でΣの関数として極大を持たねばならない。αとΣを入れかえると第一の場合と同様な議論が出来る。二つの場合においてγはそれぞれ確率振巾が定まるためには異なった符号を有さなければならない。

以上により(4·15)と(4·16)は実際に適当であることがわかる。適当であるもう一つの理由はJ, Iが相加量だということである。高次の相関はそれ故$\frac{1}{\Omega}\ell n\ \Omega$の誤差で次のように計算される。たとえば$\Sigma$を一定にした体系では

$$\overline{\alpha(x)\alpha(x')}\Big|_{\Sigma}=\frac{\int\alpha(x)\alpha(x')\rho(\Sigma,\alpha)M(\alpha)\prod_{x''}d\alpha(x'')}{\int\rho(\Sigma,\alpha)M(\alpha)\prod_{x''}d\alpha(x'')}$$

$$= \gamma^{-2} \frac{\delta \ell n L(\Sigma)}{\delta \Sigma(x) \delta \Sigma(x')} \bigg|_{\Sigma} , \tag{4・34}$$

等々。

§5　平衡・定常及び局所平衡状態

§3及び§4の議論により我々は標題の状態の議論が可能となった。§3及び§4で対称化された熱力学的関係式は変分及び統計平均の操作の結果として与えられることを見た。しかしこのような操作は直接実際の熱力学的状態関係式を与えるものではない。しかし外場が時間に依存しないか又はきわめてゆっくり変化する場合は正しい状態を記述する。その記述は統計力学的である。時間空間座標上の２点 x，x′の相関が十分小さい時 すなわち十分離れている時これを次で表わす。

$$| x - x_\ell | \gg x_c \tag{5・1}$$

(5・1) は時間空間的にいずれか又はいずれも十分離れていることを表わすものとする。

(2・6) を次のように書き直しておく。

$$\alpha(x) = \sum_n \alpha_n(x) \tag{5・2}$$

$$\alpha_n(x) = \frac{1}{(n+1)!} \int G_0(x; x_1, \cdots, x_n) \Sigma(x_1) \cdots \Sigma(x_n) dx_1 \cdots dx_n \tag{5・3}$$

すると座標が十分離れている条件は

$$G_0(x; x_1, \cdots, x_n) \to 0 \ , \ \text{for} \quad | x - x_\ell | \gg x_c \tag{5・4}$$

を表わすことになる。

x_ℓ の可能な個数は１より大きく n より小さい任意の数でも当然成り立つからただ ちに対化された $G_0(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ について次が言える。$G_0(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ の座標 x_m (m= 1, …, n) が互いに近づき合った二つ以上のグループに分離した場合，それらのグループが互いに時間空間的に十分離れた時は０となる。そのようなわけですでに見たように，(5・3) は

$$\alpha_n(x) = \frac{1}{n!}\int \chi(r, r_1, \cdots, r_n)\Sigma(r, t)\cdots\Sigma(r_n, t)\,dr_1\cdots dr_n \tag{5・6}$$

この時§4で与えた位相空間はそれぞれ時間軸に垂直な面をもった互いに独立な部分空間に分離する。その時変分関数・確率分布関数はそれぞれの部分位相空間で独立に定義出来る。すなわちたとえば

$$I = \sum_i \mathscr{I}_i\,\tau_0 \quad , \tag{5・7}$$

$$\mathscr{I}_i = \sum_i \left[\int \alpha_i(r)\Sigma_i(r)\,dr - \gamma^{-1}\ell n\ \ell\{\Sigma_i(r)\}\right] , \tag{5・8}$$

ここに

$$\gamma^{-1}\ell n\ \ell\{\Sigma_i(r)\}$$
$$= \sum_{n=2} \frac{1}{n!}\int \chi(r_1, r_2, \cdots, r_n)\Sigma_i(r_1)\Sigma_i(r_2)\cdots\Sigma_i(r_n)\,dr_1 dr_2\cdots dr_n \tag{5・9}$$

ここに i は i 番目の部分位相空間をあらわし τ_0 は部分位相空間の時間軸上の長さを 表わす。同様に分布関数は

$$P = e^{\gamma I} = \prod_i p_i \tag{5・10}$$

$$p_i = e^{\gamma\tau_0\mathscr{I}_i} \tag{5・11}$$

位相体積の要素はそれぞれの部分空間で次のように与えればよい。

$$\prod_r \tau_0\ d\Sigma_i(r) \tag{5・12}$$

γ, τ_0 の絶対値は統計力学的な記述においては実際的な意味を持たない。

ここでの議論は α と Σ を入れ換えても又他の変数を用いても成り立つ。上の議論は当然のことであるが平衡系の統計力学と同等である。変分関数が平衡系の統計力学にどのように入ってくるか見よう。Gibbs ensemble において確率分布関数は

$$P = e^{-\beta H} \tag{5・13}$$

で与えられる。ただし温度を一定にした時。Hはハミルトニアンで時間を含まない。i 番目の量子状態のエネルギーを E_i とするとこの量子状態の実現する確率は

$$p_i = e^{-\beta E_i} \tag{5・14}$$

となる。系の状態を全エネルギーEで指定すると，E＋⊿E～Eの間に含まれる量子状態の数を

$$e^{S(E)}\,\varDelta E \tag{5・15}$$

とすれば

$$dp(E \sim E + dE) = e^{-\beta E + S(E)}\,dE \tag{5・16}$$

前章までの議論によってカノニカル分布（5・16）でとったエネルギーの平均

$$\overline{E} = \frac{\int E\,e^{-\beta E + S(E)}\,dE}{\int e^{-\beta E + S(E)}\,dE} \tag{5・17}$$

はmicro canonical分布のmost probable pathを与え，同時に

$$F = E - \beta^{-1} S(E) \tag{5・18}$$

の極値を与えるEとβとの関係とも等価であると考えられる。

$$\frac{\partial F}{\partial E} = 1 - \beta^{-1}\frac{\partial S}{\partial E} = 0 \tag{5・19}$$

とした時の$E = E^{*}$に対して（5・18），（5・19）より

$$dF^{*} = -S(E^{*})\,d\beta^{-1} \tag{5・20}$$

及び

$$dE^{*} = \beta^{-1}\,dS(E^{*}) \tag{5・21}$$

は$\overline{E}$に対しても当然成立する。Sはエントロピーであり（5・20），（5・21）はよく知られた熱力学的な関係式にほかならない。

次に他の例を考えよう。古典的な粒子系を考える。確率分布関数は

$$P = \exp\{-\beta U - \int X(r)\rho(r)\,dr\}. \tag{5・22}$$

ここに

$$U = \sum_{i>j} \varphi(r_{ij}) \tag{5・23}$$

$\varphi(r)$は pair potential ，i 及び j は粒子を示す。又

$$\rho(r) = \sum_i \delta(r - r_i) \tag{5・24}$$

は微視的な密度である。粒子数の平均密度 $n(r)$ を $X(r)$ の共役な変数として選べば §2 と同様な議論が (5・22) に関しても可能であるから

$$dP = e^{-\beta E\{n(r)\} + S\{n(r)\} - \int X(r)n(r)dr} \prod_r dn(r) \tag{5・25}$$

の形に書けることがわかる。それ故もっとも確からしい $n(r)$ は

$$\begin{aligned} F\{n(r)\} &= E\{n(r)\} - \beta^{-1} S\{n(r)\} + \beta^{-1}\int X(r)n(r)dr \\ &= F_0\{n(r)\} + \beta^{-1}\int X(r)n(r)dr \end{aligned} \tag{5・26}$$

を変分して得られる。それは (5・22) 又は (5・25) によって作られた平均値と等価であるだろうことは前章までの議論の結果である。関数 F_0 は $X=0$ の場合の相関関数によって作ることが出来る。又一般に X に一様な chemical potential を含めれば F_0 を任意の粒子数のもとでの物理量の相関関数によって表わすことも可能である。(5・26) の両辺を $n(r)$ で変分して zero とおけば

$$\beta^{-1} X(r) = -\frac{\delta F_0\{n(r)\}}{\delta n(r)} \tag{5・27}$$

(5・27) の右辺は内部場，左辺は外場を表わし，それ故 (5・27) は内部場と外場のつり合を表わす。

§6　終りに

この小稿で我々は reference state を用いて色々な状態を記述する一般的な方法について議論した。このような方法は最初 Onsager[5] によって議論され，その後の非可逆過程の主流となったことは周知のとおりである。この小稿で使われた考えは Onsager が reference state として熱平衡系を選んだのに反し，いずれの状態もただ便利さという

点を除けば同等であるということである。(5・26)のような自由エネルギーは色々な目的のために，ランダウ[6]によって導入された自由エネルギーであるがこれはまだ微視的に基礎ずけられてはいなかったように思える。開いた系への拡張はその系の状態を外場によって新しい状態へ移すことが出来れば可能である。その時平衡系で確率の最大値を与えるよう基礎づけられる２相共存状態と同様な状態が定常状態で存在すればそれは又確率論的に記述出来るはずである。我々は§4において確率振巾をいささか天下り的に与えた。most probable path等の物理的意味は次のように考えればよい。　まず§2の熱力学的関係式(2・4)は外場Σの大きさと内部変数αの変化との関係を与え，(2・27)が内部に生じた一種のズレによって誘起された内部場と外場(Σ)とのバランスを表わしていると見ることが出来る。すると(2・31)は内部変数αのズレによって生じた内部場が仮想的な外場として他の物理量に作用したものと見ることが出来る。変分関数はしたがってこれら熱力学的関係式の第一積分であるから次のように意味づく。たとえば(3・13)のJの右辺第一項は体系の外場Σを一定にしておいてそのもとで生じた変位αによって成された仕事(本当は一般に作用の次元をもつ)に等しいことがわかる。一方，第二項は内部場によって成されたものである。したがって実際の状態はこの二つの仕事の合計が最小となるように系の状態が実現する。このことは物理的に非常に妥当であるように思える。とは言え，与えられた外部条件のもとでの確率振巾が最大となるように系が実現されるということは統計力学の基本的な仮説，例えばエルゴード性と同様に又物理的な仮説であり非常に信頼性ののあるものだが一般には成り立たないと考えられる。したがって一般に，現実に数学的な内在関係が熱力学的関係式，変分関数，及び確率振巾の間に存在するということと，物理的な体系がそれにしたがうということは別物であると見なされている。

形式的な議論ではあったが，体系が時間空間的に一様でない場合を熱統計学的な観点でとりあつかう時の一般的な考え方の一端を述べることが出来たと考えている。

参　考　文　献

1) R. Kubo　: J. Phys. Soc. Japan 12(1957), 570.

2) H. Mori　: Prog. Theor. Phys. 33(1965), 423.

3) G. V. Chester　: Many-Body Problems (W. A. Benjamin, INC. Amsterdam,

1969 ; 125. も参考になる。

4) P. Glansdorff and I. Prigogine : Thermodynamic Theory of STRUCTURE, STABILITY AND FLUCTUATIONS (WILEY−INTERSCIENCE a division of John Wily & Sons, Ltd. London-New York-Sydney-Toronto, 1971)

5) L. Onsager : Phys. Rev. 37(1931) 1, 38(1931) 23.

6) L. D. Landau : Collected Parers of L. D. Landau (Pergamon Press Ltd. and Gordon and Breach, Science Publishers Inc. 1965) 96, 193.

Appendix A

物理量の期待値を密度行列によって表わす方法はよく知られてから簡単にそれをメモしておく。

$$\alpha(t) = \mathrm{Tr}\,\hat{\alpha}\rho(t) \tag{A・1}$$

$$\dot{\rho}(t) = \frac{1}{i\hbar}[H + H_1, \rho(t)] \tag{A・2}$$

$$\rho(t) = e^{\frac{H_0}{i\hbar}t}\, q(t)\, e^{-\frac{H_0}{i\hbar}t} \tag{A・3}$$

とおけば

$$\dot{q}(t) = \frac{1}{i\hbar}[\mathscr{H}_1(t), q(t)] \tag{A・4}$$

ここに

$$\mathscr{H}_1(t) = e^{-\frac{H_0}{i\hbar}t}\, H_1(t)\, e^{\frac{H_0}{i\hbar}t} \tag{A・5}$$

$$q(t) = e^{-\frac{H_0}{i\hbar}t}\, \rho(t)\, e^{\frac{H_0}{i\hbar}t} \tag{A・6}$$

$$q(-\infty) = \rho_0$$

それは

$$q(t) = \rho_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \,[\mathscr{H}_1(t_1), [\mathscr{H}_1(t_2), [\mathscr{H}_1(t_2),$$

$$\cdots, [\mathscr{H}_1(t_n), \rho_0]\cdots] \tag{A・7}$$

$$\mathrm{Tr}\, \hat{\alpha}\, \rho(t) = \mathrm{Tr}\, \hat{\alpha}_I(t)\, q(t) = \alpha(t) \tag{A・8}$$

$$\hat{\alpha}_I(t) = e^{-\frac{H_0}{i\hbar}t}\, \alpha\, e^{\frac{H_0}{i\hbar}t} \tag{A・9}$$

traceの性質を使って

$$\alpha(t) = \sum_{n=1} \int_{t>t_1\cdots>t_n}^{t} \langle [\cdots[\alpha_I(t), \mathscr{H}_1(t_1)], \mathscr{H}_1(t_2)], \cdots], \mathscr{H}_1(n)] \rangle_0\, dt_1 dt_2 \cdots dt_n$$

ここに　(A・10)

$$\langle \cdots \rangle_0 = \mathrm{Tr}\, \rho_0 \cdots$$

$$H_1 = \int \hat{\sigma}(r)\, \Sigma(x)\, dr \tag{A・11}$$

のとき

$$\sigma(t) = \sum_{n} \int_{t>t_1\cdots>t_n} \langle [\cdots[\hat{\sigma}_I(x), \hat{\sigma}_I(x_1)], \hat{\sigma}_I(x_2)]\cdots], \hat{\sigma}_I(x_n)] \rangle_0\, \Sigma(x_1)\cdots\Sigma(x_n)\, dx_1\cdots dx_n \tag{A・12}$$

$$= \sum_{n} \int G_0(x; x_1; \cdots; x_n)\, \Sigma(x_1)\cdots\Sigma(x_n)\, dx_1 \cdots dx_n. \tag{A・13}$$

ここに

$$G_0(x; x_1; \cdots; x_n)$$

$$= \theta(t-t_1)\theta(t_1-t_2)\cdots\theta(t_{n-1}-t_n) \langle [\cdots[\hat{\sigma}_I(x), \hat{\sigma}_I(x_1)], \hat{\sigma}_I(x_2)]\cdots], \hat{\sigma}_I(x_n)] \rangle_0 \tag{A・13}$$

$$\sigma(t) = \langle \dot{\hat{\sigma}} \rangle = \frac{d}{dt} \langle \hat{\sigma} \rangle$$

$$= \sum_{n} \int \left\{ \frac{d}{dt} G_0(x; x_1; \cdots; x_n) \right\} \Sigma(x_1)\cdots\Sigma(x_n)\, dx_1 \cdots dx_n \tag{A・14}$$

ここに

$$\frac{d}{dt}G_0(x;x_1;\cdots;x_n)$$

$$=\delta(t-t_1)\theta(t_1-t_2)\cdots\theta(t_{n-1}-t_n)\langle[\cdots[\hat{\sigma}_I(x),\hat{\sigma}_I(x)],\hat{\sigma}_I(x_n)]\rangle_0$$

$$+\theta(t-t_1)\theta(t_1-t_2)\cdots\theta(t_{n-1}-t_n)\langle[\cdots[\frac{d}{dt}\sigma_I(x),\hat{\sigma}_I(x_1)],\hat{\sigma}_I(x_2)],\cdots],\hat{\sigma}_I(x_n)]\rangle_0$$

(A・15)

及び

$$\frac{d}{dt}\sigma_I(x)=-\frac{1}{i\hbar}[H_0\,,\ \sigma_I(x)].\qquad (A\cdot 16)$$

Appendix B

２種類以上の物理量によって系を記述する時独立変数の選び方にいろいろある。複数個の変数を二つの組に分けて四つのグループに分類する。

$$\sigma(x)=\begin{pmatrix}\sigma_I(x)\\ \sigma_{II}(x)\end{pmatrix},\qquad (B\cdot 1a)$$

$$\Sigma(x)=\begin{pmatrix}\Sigma_I(x)\\ \Sigma_{II}(x)\end{pmatrix},\qquad (B\cdot 1b)$$

$$\theta(x)=\begin{pmatrix}\sigma_I(x)\\ \Sigma_{II}(x)\end{pmatrix},\qquad (B\cdot 1c)$$

$$H(x)=\begin{pmatrix}\Sigma_I(x)\\ \sigma_{II}(x)\end{pmatrix}.\qquad (B\cdot 1d)$$

(B・1)は可能なすべての独立変数の選び方を与える。したがって四つのグループの間の変数変換を考えればよい。簡単の為 σ_I，σ_{II} 等は座標を除いて成分を持たないとする。成分を持った場合の拡張は簡単である。σ と Σ，θ と H の間の変換は１成分系と同じである。

次に

$$C_{i\,;\,i_1,\cdots i_m}=\frac{\delta\,\theta_i}{\delta H_i\,.\,\delta H_i\cdots\delta H_{i_m}} \tag{B・2}$$

を定義すれば

$$\frac{\delta\,G_{i\,;\,i_1,\cdots,\,i_n}}{\delta H_1}=G_{i\,;\,i_1,\cdots,\,i_n,1}+G_{i\,;\,i_1,\cdots i_n,2}\,C_{2\,;\,1} \tag{B・3a}$$

$$\frac{\delta\,G_{i\,;\,i_1,\cdots,\,i_n}}{\delta H_2}=G_{i\,;\,i_1,\cdots,\,i_n 2}\,C_{2\,;\,2}\quad. \tag{B・3b}$$

$$\frac{\delta\,K_{i\,;\,i_1,\cdots,\,i_n}}{\delta H_1}=K_{i\,;\,i,\cdots,\,i_n,1}\,C_{1\,;\,1}\quad, \tag{B・3c}$$

$$\frac{\delta\,K_{i\,;\,i_1,\cdots,\,i_n}}{\delta H_2}=K_{i\,;\,i_1,\cdots,\,i_n,2}+K_{i\,;\,i_1,\cdots,\,1}\,C_{1,\,2}\quad, \tag{B・3d}$$

たたし

$$G_{i\,;\,i_1,\cdots,\,i_n}=\frac{\delta\,\alpha_i}{\delta\,\Sigma_1\cdots\delta\,\Sigma_{i_n}}\qquad, \tag{B・4}$$

$$K_{i\,;\,i_1,\cdots,\,i_n}=\frac{\delta\,\Sigma_i}{\delta\,\alpha_{i_1}\cdots\delta\,\alpha_{i_n}}\quad. \tag{B・5}$$

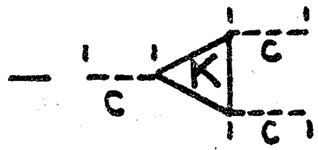
ここに i は1か2を表わすものとする。Cの3次の係数をCの2次とG又はKを使って表わせば高次の係数はすべてCの2次の係数とG又はKを使って作ることが出来る。それらを図示する。

ここで例えば

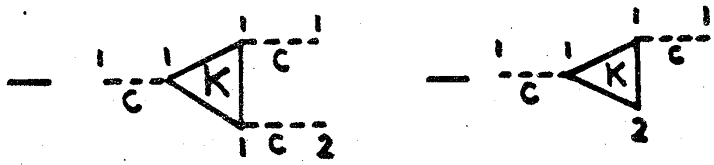
$$\frac{\delta\,C_{2\,;\,2}}{\delta H_2}\equiv\frac{\delta\,C_{2\,;\,2}(x;y)}{\delta H_2(z)}$$

$$=-\int C_{2\,;\,2}(x;x')\,G_{2\,;\,2,\,2}(x';y',z')\,C_{2\,;\,2}(y';y)\,C_{2\,;\,2}(z';z)\,dx'\,dy'\,dz' \tag{B・6}$$

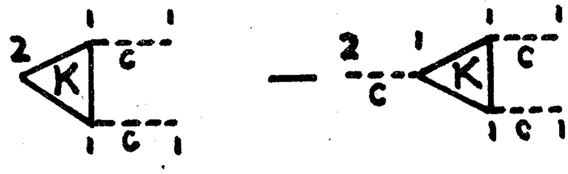
$$\frac{\delta C_{1;1}}{\delta H_1} =$$



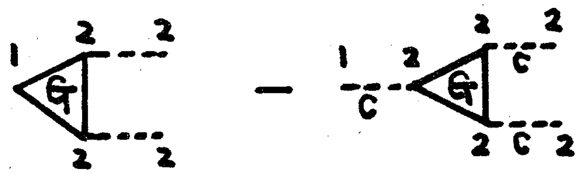
$$\frac{\delta C_{1;1}}{\delta H_2} =$$



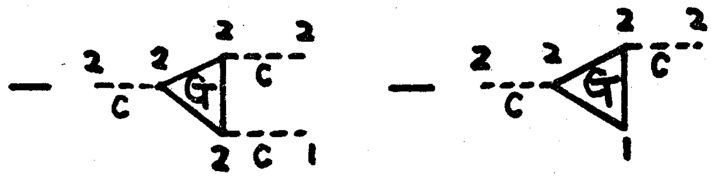
$$\frac{\delta C_{2;1}}{\delta H_1} =$$



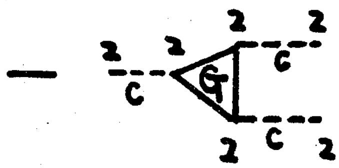
$$\frac{\delta C_{1;2}}{\delta H_2} =$$



$$\frac{\delta C_{2;1}}{\delta H_2} =$$



$$\frac{\delta C_{2;2}}{\delta H_2} =$$



を表わす。同様な関係は

$\{C, K, G, H\} \rightarrow \{B, G, K, \theta\}, \{K, C, B, \sigma\}$

及び $\{G, B, C, \Sigma\}$ の置き換えに対しても成り立つ。ここにBは

$$B_{i;i_1,\cdots,i_n} = \frac{\delta H_i}{\delta\theta_{i_1}\cdots\delta\theta_{i_n}}. \tag{B·7}$$

以上の関係を導くにあたって次の事実をつかった。すなわちG，K，B及びCの独立変数はそれぞれ Σ，α，θ 及び H である。